

中性子回折による ALPS 沈殿系廃棄物のリン酸塩固化体の構造解析

Structural analysis of phosphate forms of ALPS sediments waste
by high resolution powder diffraction

中瀬 正彦¹⁾ 針貝 美樹¹⁾ 渡邊 真太¹⁾ 竹下 健二¹⁾

Masahiko NAKASE Miki HARIGAI Shinta WATANABE Kenji TAKESHITA

¹⁾東京工業大学

(概要)

福島第一原子力発電所事故により発生している汚染水二次廃棄物(スラッジ)の安定固化廃棄体化を目指し水素の発生源となる構造水を含まず安定な形として廃棄物化することが求められている。このためリン酸塩化合物に注目しアパタイトやウィットロッカイト化したものについてその物性理解を進めている。今回初めて中性子を用いた回折実験を実施し結果を考察した。

キーワード：福島第一原子力発電所汚染首位処理廃棄物リン酸塩固化中性子回折実験

1. 目的

福島原子力発電所事故では建屋の水素爆発により大量の放射性物質が環境中に放出された。環境に排出された Cs は環境動態によりその大部分は粘土鉱物の層中に取り込まれ安定に存在している。一方原子炉建屋内の汚染水に関しては多核種除去設備 (ALPS) 等により放射性物質が取り除かれ浄化処理される。そこから発生する水処理 2 次廃棄物は長期的なリスクが高く早期の安定固化が求められている。水処理 2 次廃棄物の大部分を占めている ALPS 沈殿系廃棄物 (炭酸塩スラリー鉄共沈スラリー) には主成分である Mg、Ca、Fe に加えて微量のアクチノイド (U や Pu) マイナーアクチノイド (MA; Am や Cm) その他核分裂生成物や構造材料由来の ⁹⁰Sr¹³⁷Cs⁵⁴Mn⁶⁰Co といった放射性物質が含まれる。廃棄物固化には脱水固化セメント固化ジオポリマー固化等が報告されているがいずれも水分の残存による放射線分解による水素発生が避けられない。またガラス固化では廃棄物含有率が 35wt%以下に制限されまた 1000°C以上の高温処理のため固化過程での Cs 揮発が避けられない。そこで我々は安定固化体として低い温度で合成可能なアパタイトセラミックスに注目し固相反応法ゾルゲル法水熱法コールドシンタリング法等での合成検討を進めてきた。骨格に核分裂生成物である Sr や Cs を有する Fe₂Sr₆Cs₂(PO₄)₆(OH)₂ や FeSr₈Cs(PO₄)₆(OH)₂ といったアパタイトを合成し更に ALPS 沈殿系廃棄物の主成分である Fe、Mg、Ca といった元素を基本骨格として有するリン酸塩固化体 (例えばアパタイトストルバイトウィットロッカイト) の合成と物性や廃棄体としての成定性解明に取り組んでいる。水への浸出性やペレットへの成型具合硬さといった化工物性機械物性に加えて構造の詳細な理解が必要である。このためより広角側まで反射が明瞭に観察できる中性子回折実験を行うこととした。

2. 方法

福島原子力発電所で発生している汚染水処理装置 ALPS から発生する廃棄物である鉄共沈スラリー (酸化水酸化鉄) 炭酸塩スラリー (炭酸カルシウム水酸化マグネシウム) を混ぜてリン酸塩固化することを想定し Ca、Mg、Fe を主成分としたリン酸塩固化体を軽水素試料と重水素化試料で作成した [1, 2]。炭酸カルシウム水酸化マグネシウム塩化鉄リン酸二水素アンモニウムを所定量秤量して重水重塩酸で溶解させた。これに重水酸化ナトリウムを加えて pH を 10 前後に調整し沈殿物を得た。これを乾燥させたもの並びに 700°C で焼成したものを作成した。また別途重水素化物を用いず同様のリン酸塩沈殿物を作成し 20MPa をかけながら 400°C で 3 時間一軸圧縮焼成 (CSP; cold sintering press) した試料などを準備した。これを JRR-3 のビームポート 1G に設置された高分解能粉末中性子回折装置を用いて回折データを得た。試薬等の都合から必ずしも十分量の試料を準備できなかったこともあるが 2 日間のビームタイムで約 4 個の試料を測定した。

3. 結果及び考察

図1に700°Cで焼成したリン酸塩試料の中性子回折パターンを示した。本試料はCa、Mg、Fe、Pをそれぞれ2、3、1、5の割合で配合されたものであり、沈殿乾燥帯の状態ではアモルファスで、いくつかの前駆体のピークが見えるが、これを焼成することによってウィットロッカイト様の鉱物に変化する。データベースとの照合により、重水素化物についても、中性子回折によって同様の鉱物が含まれることが明らかとなった。エックス線での回折パターンよりも広角でのピークが強く表れることが確かめられた。軽水素で同様に作成したリン酸塩では、焼成体については構造水が含まれないためバックグラウンドが低く良好な回折ピークが観察された。そういった試料については重水素化物を用いる必要がないことが分かった。今回は合成の都合上、大量に重水素化試料を作成することができなかったことやそもそも模擬廃棄物試料の不均一性などから、リートベルト解析による十分な制度での構造の精密化は難しかった。今回得られた知見をふまえ、重水素化不要な安定化処理後の試料については軽水素原料での合成とし、また重水素化が必要なものについては試料を増やし、高精度の測定を実施したい。なお、本研究に関して中性子回折のデータは直接は用いていないが、試料作製などで関連する修士論文も報告した[3]。

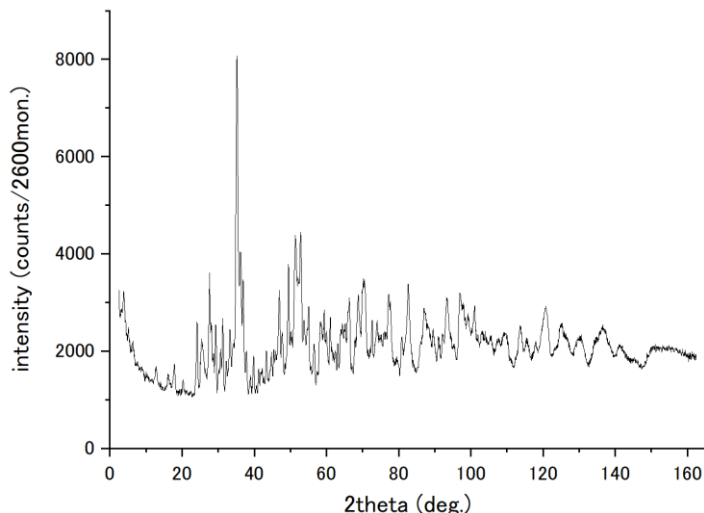


図1 700°Cで焼成したリン酸塩試料の中性子回折パターン

4. 引用(参照)文献等

- [1] アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発 —令和2年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—(JAEA-Review 2021-077)
- [2] アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発 —令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—(JAEA-Review 番号未割当)
- [3] 和田恵理子、東京工業大学環境・社会理工学院、令和3年度卒業修士論文